

(Meth)acrylate esters of dimer-diol alkoxyate compounds for radiation curing**Patent Number : DE19747890**

International patents classification : G03F-007/027 C09D-004/00 C09D-004/02 C08G-065/00 C08G-065/28 C08L-033/08 C08L-033/10 C09D-171/02 C09D-171/08

• **Abstract :**

DE19747890 A NOVELTY - (Meth)acrylate esters of the addition products of 1-80 moles ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) with 36-44C dimer-diols are used as components of radiation-curable coatings.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a material containing such ester(s), for the production of radiation-curable coatings.

USE - These materials are useful for the production of radiation-curable coatings.

ADVANTAGE - (Meth)acrylate esters of alkoxyated dimer-diols are effective reactive diluents with a low skin irritancy (Draize index), suitable for use in radiation-curable coating materials.

• **Publication data :**Patent Family : DE19747890 A1 19990506 DW1999-24 C09D-004/02 3p * AP: 1997DE-1047890 19971030**WO9923175** A1 19990514 DW1999-26 C09D-

004/00 Ger AP: 1998WO-EP06692 19981021 DSNW: CA JP

DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP1025169 A1 20000809 DW2000-39 C09D-004/00 Ger FD:

Based on WO9923175 AP: 1998EP-0952731 19981021; 1998WO-EP06692 19981021 DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL

JP2001521973 W 20011113 DW2002-04 C09D-004/02 10p FD:

Based on WO9923175 AP: 1998WO-EP06692 19981021; 2000JP-0519041 19981021

EP1025169 B1 20030212 DW2003-13 C09D-004/00 Ger FD:

Based on WO9923175 AP: 1998EP-0952731 19981021; 1998WO-EP06692 19981021 DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL

DE59807209 G 20030320 DW2003-21 C09D-004/00 FD: Based

on EP1025169; Based on WO9923175 AP: 1998DE-5007209

19981021; 1998EP-0952731 19981021; 1998WO-EP06692

19981021

Priority n° : 1997DE-1047890 19971030Covered countries : 21Publications count : 6• **Patentee & Inventor(s) :**Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH

(COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG

Inventor(s) : FIES M; HOEFER R• **Accession codes :**Accession N° : 1999-278642 [24]Sec. Acc. n° CPI : C1999-082009• **Derwent codes :**Manual code : CPI: A08-P04 A11-C02B

A11-C02C A12-B01 G02-A03 G02-A05

Derwent Classes : A12 A25 A35 A60 A82

G02 P84

• **Update codes :**Basic update code : 1999-24Equiv. update code : 1999-26; 2000-39;

2002-04; 2003-13; 2003-21

Others :

API Access. Nbr API 9951622

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Esters: The esters used show a Draize index of less than 2.0. Preferred esters are based on adducts of dimer-diols with 2-20 mols EO and/or PO.

UE4

2002-01; 2003-02; 2003-03

THIS PAGE BLANK (USPTO)



43164

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09D 4/00, G03F 7/027, C08G 65/00, C09D 171/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/23175 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1999 (14.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06692 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1998 (21.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 47 890.5 30. Oktober 1997 (30.10.97) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder: HÖFER, Rainer; Klever Strasse 31, D-40477 Düsseldorf (DE). FIES, Matthias; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: USE OF DIMERDIOLALCOXYLATE (METH)ACRYLIC ACID ESTERS AS CONSTITUENTS FOR RADIATION CURED COATINGS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON (METH)ACRYLSÄUREESTERN VON DIMERDIOLALKOXYLATEN ALS BAUSTEINE FÜR STRAHLENHÄRTBARE BESCHICHTUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to acrylic or methacrylic acids of addition products with 1-80 mol ethylene oxide and/or propylene oxide on dimerdiols with a majority of 36-44 C atoms - especially those with a Draize index of less than 2.0 - which are highly suitable as constituents for radiation cured coatings.</p> (57) Zusammenfassung <p>Acryl- und/oder Methacrylsäureestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Dimerdiolen mit überwiegend 36 bis 44 C-Atomen - insbesondere solche mit einem Draize-Index von weniger als 2,0 - eignen sich in ausgezeichneter Weise als Bausteine für strahlenhärtbare Beschichtungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von (Meth)acrylsäureestern von Dimerdiolalkoxylaten als Bausteine für strahlenhärtbare Beschichtungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von (Meth)acrylsäureestern von Dimerdiolalkoxylaten als Bausteine für strahlenhärtbare Beschichtungen.

Stand der Technik

Acryl- und Methacrylsäureester des 1,6-Hexandiols werden häufig als Bausteine bei der Herstellung strahlenhärtbarer Beschichtungen eingesetzt. Vorzugsweise wird dabei 1,6-Hexandioldiacrylat, fortan als HDDA abgekürzt, eingesetzt.

Beispielsweise beschreibt US 5 271 968 wie Polycarbonat-Oberflächen mit Beschichtungs-Zusammensetzungen in Kontakt gebracht werden und der Härtungsvorgang durch Bestrahlung mit UV-Licht stattfindet. Vorzugsweise basieren dabei die Beschichtungs-Zusammensetzungen auf einem mehrfunktionellen Acrylat-Monomer, einem Photo-Initiator und HDDA.

Aus US 5 075 348 sind Silan-freie strahlenhärtbare Zusammensetzungen auf Basis von Acrylaten bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird dabei ein spezielles Triacrylat mit HDDA gemischt.

In WO 92/17337 werden UV-härtbare Zusammensetzungen beschrieben, die verschiedene aliphatische Urethane auf Acrylatbasis enthalten, dabei unter anderem

ein multifunktionales Acrylat, das als Reaktivverdünner fungiert, wobei Trimethylolpropantriacylat und HDDA besonders bevorzugt sind.

HDDA zeichnet sich durch eine geringe Viskosität und ein hervorragendes Lösevermögen für Epoxid-, Polyester- und Urethanacrylate aus. Während der Aushärtung kommt es bei den Formulierungen mit HDDA zu einer geringen Schrumpfung, weshalb Beschichtungen auf Metall, Glas, Kunststoffen wie PVC hervorragend gut haften. Die ausgehärteten Beschichtungen sind ganz besonders abrieb- und Chemikalien-beständig. Die Vergilbungsfreiheit und der hohe Glanz prädestinieren HDDA für den Einsatz in klaren Beschichtungen für Holz und Kunststoff sowie für Klarlacke auf Papier. All diese Eigenschaften lassen HDDA auch für pigmentierte Beschichtungen und Durckfarben vorteilhaft erscheinen.

HDDA hat einen Dampfdruck von 0,014 mbar bei 50 ° C und einen Flammpunkt von 79 ° C (DIN 51794), wodurch bei Transport, Lagerung und Verarbeitung besondere Vorkehrungen getroffen werden müssen.

Ein weiterer Nachteil von HDDA ist dessen relativ hohes Hautreizungspotential. Als Maßzahl eignet sich beispielsweise der sogenannte Draize-Index. Gemäß den Ausführungen in der Monographie **"Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika"** (Autor: Karlheinz Schrader; Verlag: Hüthig; 2. Auflage 1989) auf **Seite 1029** handelt es sich beim Draize-Test um einen der gebräuchlichsten Tests im Hinblick auf die Quantifizierung von Hautirritationen. Dabei wird das zu testende Material für 24 Stunden auf intakte und oberflächlich skarifizierte Haut von Albino-Kaninchen appliziert. Die Ablesung erfolgt nach 24 und 72 Stunden hinsichtlich Erythem und Ödem auf einer Skala, die von 0 bis 4 und mehr reicht. Wie dem Fachmann bekannt, werden die Hautirritationswerte für 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) mit Werten im Bereich von etwa 4,4 bis >6 angegeben.

Aus EP 62 807 A1 sind Diacrylsäureester von Anlagerungsprodukten von 2 bis 6 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol und

Tripropylenglykol sowie ihre Verwendung als strahlungshärtbare Verdünnungsmittel bekannt.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Substanzen bereitzustellen, die sich als Bausteine bei der Herstellung strahlenhärtbarer Beschichtungen einsetzen lassen und die gleichzeitig ein akzeptabel niedriges Hautreizungspotential aufweisen.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten, worunter Acryl- und/oder Methacrylsäureester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Dimerdiole mit überwiegend 36 bis 44 C-Atomen verstanden werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher zunächst die Verwendung von Acryl- und/oder Methacrylsäureestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Dimerdiole mit überwiegend 36 bis 44 C-Atomen als Baustein für strahlenhärtbare Beschichtungen.

Dimerdiole sind seit langem bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen, die beispielsweise durch Reduktion von Dimerfettsäureestern gewonnen werden. Die diesen Dimerfettsäureestern zu Grunde liegenden Dimerfettsäuren sind Carbonsäuren, die durch Oligomerisierung ungesättigter Carbonsäuren, in der Regel Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und dergleichen, zugänglich sind. Üblicherweise erfolgt die Oligomerisierung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators aus etwa Tonerde. Die dabei erhaltenen Substanzen - Dimerfettsäuren technischer Qualität - stellen Gemische dar, wobei die Dimerisierungsprodukte überwiegen. Jedoch sind auch geringe Anteile höherer Oligomere, insbesondere die Trimerfettsäuren, enthalten. Dimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten angeboten. Zu Dimerfettsäuren existiert eine reichhaltige Literatur. Beispielhaft seien hier folgende Artikel zitiert:

- Fette & Öle 26 (1994), Seiten 47-51
- Speciality Chemicals 1984 (Mai-Heft), Seiten 17,18, 22-24

Die den erfindungsgemäß einzusetzenden Dimerdiolalkoxylaten zu Grunde liegenden Dimerdirole sind in der Fachwelt gut bekannt. Beispielhaft sei hierzu auf einen jüngeren Artikel verwiesen, in dem unter anderem Herstellung, Struktur und Chemie der Dimerdirole behandelt werden:

- Fat Sci. Technol. 95 (1993) Nr.3, Seiten 91 - 94

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Dimerdiolalkoxylate bevorzugt, die sich von Dimerdiolen mit einem Dimergehalt von mindestens 50% und insbesondere 75% ableiten und bei denen die Zahl der C-Atome pro Dimermolekül überwiegend im Bereich von 36 bis 44 liegt.

Die (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten können an sich nach allen dem Fachmann einschlägig bekannten Methoden hergestellt werden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung auf folgende Weise: In einem ersten Schritt bringt man das gewünschte Diol mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Kontakt und setzt dieses Gemisch in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Temperaturen im Bereich von 20 bis 200 °C um. Auf diese Weise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) an das eingesetzte Diol erhalten. Bei den Additionsprodukten handelt es sich mithin um EO-Addukte oder um PO-Addukte oder um EO/PO-Addukte an das jeweilige Diol; bei den EO/PO-Addukten kann dabei die Anlagerung von EO und PO statistisch oder blockweise erfolgen. Die Additionsprodukte werden dann in einem zweiten Schritt in Acryl- und/oder Methacrylsäureester überführt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man solche (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten, die 2 bis 20 Mol Ethylenoxid pro

Mol Dimerdiol aufweisen. Dabei sind die Diacrylate der Addukte von etwa 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an das gewünschte Dimerdiol besonders bevorzugt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man solche (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten, die 2 bis 20 Mol Propylenoxid pro Mol Dimerdiol aufweisen. Dabei sind die Diacrylate der Addukte von etwa 2 bis 20 Mol Propylenoxid an das gewünschte Dimerdiol besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man solche (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten ein, die einen Draize-Index von weniger als 2,0 und insbesondere von weniger als 1,8 aufweisen.

Im Hinblick auf den Anwendungszweck der strahlenhärtbaren Beschichtungen, die unter Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten hergestellt werden, unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen.

Gegenstand der Erfindung sind schließlich Mittel zur Herstellung strahlenhärtbarer Beschichtungen enthaltend ein oder mehrere Acryl- und/oder Methacrylsäureester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Dimerdiole mit überwiegend 36 bis 44 C-Atomen.

B e i s p i e l e

Die Prüfung einer Reihe der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäureester von Dimerdiolalkoxylaten ergab, daß es sich bei diesen Substanzen generell um Verbindungen handelt, die effektive Reaktivverdünner für strahlenhärtbare Beschichtungen darstellen und die sich darüber hinaus durch nur geringes Hautreizungspotential (Draize-Werte < 2) auszeichnen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Acryl- und/oder Methacrylsäureestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Dimerdiole mit überwiegend 36 bis 44 C-Atomen als Bausteine für strahlenhärtbare Beschichtungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei man solche Acryl- und/oder Methacrylsäureestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid einsetzt, die einen Draize-Index von weniger als 2,0 aufweisen.
3. Mittel zur Herstellung strahlenhärtbarer Beschichtungen enthaltend ein oder mehrere Acryl- und/oder Methacrylsäureester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Dimerdiole mit überwiegend 36 bis 44 C-Atomen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D4/00 G03F7/027 C08G65/00 C09D171/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D G03F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 356 754 A (KUSHI KENJI ET AL) 18 October 1994 see abstract see page 3, column 3, line 34 - line 56 see table 7	1-3
A	US 5 164 277 A (HIRAI HIROYUKI ET AL) 17 November 1992 see abstract see claim 2	1-3
A	WO 95 17437 A (SOANE TECHNOLOGIES INC) 29 June 1995 see abstract see claims	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 1999

Date of mailing of the international search report

22/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollito, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5356754 A	18-10-1994	NONE	
US 5164277 A	17-11-1992	JP 2696438 B JP 5323595 A	14-01-1998 07-12-1993
WO 9517437 A	29-06-1995	US 5459176 A AU 1445195 A	17-10-1995 10-07-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

L. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06692

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D4/00 G03F7/027 C08G65/00 C09D171/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D G03F C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 356 754 A (KUSHI KENJI ET AL) 18. Oktober 1994 siehe Zusammenfassung siehe Seite 3, Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 56 siehe Tabelle 7	1-3
A	US 5 164 277 A (HIRAI HIROYUKI ET AL) 17. November 1992 siehe Zusammenfassung siehe Anspruch 2	1-3
A	WO 95 17437 A (SOANE TECHNOLOGIES INC) 29. Juni 1995 siehe Zusammenfassung siehe Ansprüche	1-3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651.epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06692

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5356754 A	18-10-1994	KEINE	
US 5164277 A	17-11-1992	JP 2696438 B	14-01-1998
		JP 5323595 A	07-12-1993
WO 9517437 A	29-06-1995	US 5459176 A	17-10-1995
		AU 1445195 A	10-07-1995

Use of Dimerdiolalcoxylate (Meth)Acrylic Acid Esters as Constituents for Radiation Cured Coatings

Field of the Invention

This invention relates to the use of (meth)acrylates of dimerdiol alkoxyates as structural elements for radiation-curing coatings.

Prior Art

5 Acrylates and methacrylates of 1,6-hexandiol are frequently used as structural elements in the production of radiation-curing coatings. 1,6-hexanediol diacrylate, hereinafter referred to in short as HDDA, is preferably used.

 For example **US 5,271,968** describes how polycarbonate surfaces
10 are contacted with coating compositions and the curing process is carried out by exposure to UV light. The coating compositions are preferably based on a polyfunctional acrylate monomer, a photoinitiator and HDDA.

 Silane-free radiation-curing acrylate-based compositions are known from **US 5,075,348**. In one preferred embodiment, a special triacrylate is
15 mixed with HDDA.

WO 92/17337 describes UV-curing compositions containing various aliphatic acrylate-based urethanes, including inter alia a multifunctional acrylate which acts as a reactive thinner, trimethylol propane triacrylate and HDDA being particularly preferred.

20 HDDA is distinguished by a low viscosity and an excellent capacity to dissolve epoxy, polyester and urethane acrylates. During curing, the HDDA-containing formulations undergo minimal shrinkage so that coatings on metal, glass and plastics, such as PVC, show excellent adhesion. The cured coatings are particularly resistant to abrasion and to chemicals. The

absence of yellowing and its high gloss predetermine HDDA for use in clear coatings for wood and plastics and for clear lacquers on paper. All these properties also make HDDA appear advantageous for pigmented coatings and printing inks.

- 5 HDDA has a vapor pressure of 0.014 mbar at 50°C and a flash point of 79°C (DIN 51794), so that particular precautions have to be taken for transportation, storage and processing.

- Another disadvantage of HDDA is its relatively high skin irritation potential. A measure of this is, for example the so-called Draize index.
- 10 According to **"Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika"** (author: **Karlheinz Schrader**; publisher: Hüthig; 2nd Edition 1989), page 1029, the Draize test is one of the most common tests for quantifying skin irritation. In the Draize test, the material to be tested is applied for 24 hours to intact and surface-scarified skin of albino guinea pigs. Erythema and
- 15 odema readings are taken after 24 and 72 hours on a scale of 0 to 4 or more. As known to the expert, the skin irritation values of 1,6-hexandiol diacrylate (HDDA) are in the range from about 4.4 to >6.

- EP 62 807 A1** describes diacrylates of addition products of 2 to 6 moles ethylene oxide and/or propylene oxide onto 1,6-hexanediol, neopentyl glycol and tripropylene glycol and their use as radiation-curing
- 20 diluents.

Description of the Invention

- The problem addressed by the present invention was to provide
- 25 substances which would be suitable for use as structural elements in the production of radiation-curing coatings and which, at the same time, would have an acceptably low skin irritation potential.

- This problem has been solved by (meth)acrylates of dimerdial alkoxyates which are understood to be acrylic and/or methacrylic acid
- 30 esters of addition products of 1 to 80 moles ethylene oxide and/or

propylene oxide onto dimerdiols predominantly containing 36 to 44 carbon atoms.

Accordingly, the present invention relates to the use of acrylates and/or methacrylates of addition products of 1 to 80 moles ethylene oxide
5 and/or propylene oxide onto dimer diols predominantly containing 36 to 44 carbon atoms as structural elements for radiation-curing coatings.

Dimerdiols are well-known, commercially available compounds which are obtained, for example, by reduction of dimer fatty acid esters. The dimer fatty acids on which these dimer fatty acid esters are based are
10 carboxylic acids which are obtainable by oligomerization of unsaturated carboxylic acids, generally fatty acids, such as oleic acid, linoleic acid, erucic acid and the like. The oligomerization is normally carried out at elevated temperature in the presence of a catalyst of, for example, clay. The substances obtained (dimer fatty acids of technical quality) are
15 mixtures in which the dimerization products predominate. However, small percentages of higher oligomers, more particularly the trimer fatty acids, are also present. Dimer fatty acids are commercially available products and are offered in various compositions and qualities. Abundant literature is available on the subject of dimer fatty acids, of which the following
20 articles are examples:

- **Fette & Öle 26 (1994), pages 47-51**
- **Speciality Chemicals 1984 (May Number), pages 17, 18, 22-24**

25 The dimerdiols on which the dimerdiol alkoxylates to be used in accordance with the invention are based are well known among experts, cf. for example a fairly recent article which discusses inter alia the production, structure and chemistry of dimerdiols:

- 30 • **Fat Sci. Technol. 95 (1993) No. 3, pages 91-94**

According to the invention, preferred dimerdiol alkoxylates are those which are derived from dimerdiols with a dimer content of at least 50% and, more particularly, 75% and in which the number of carbon atoms per dimer molecule is predominantly in the range from 36 to 44.

5 The (meth)acrylates of dimerdiol alkoxylates may be produced by any known relevant methods known to the expert. They are preferably produced as follows: in a first step, the required diol is contacted with ethylene oxide and/or propylene oxide and the resulting mixture is reacted at temperatures of 20 to 200°C in the presence of an alkaline catalyst. In
10 this way, addition products of ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) onto the particular dimerdiol used are obtained. Accordingly, the addition products are EO adducts or PO adducts or EO/PO adducts with the particular dimerdiol used. In the case of the EO/PO adducts, the addition of EO and PO may be carried out statistically or in blocks. In a
15 second step, the addition products are converted into acrylates and/or methacrylates.

One embodiment of the present invention is characterized by the use of (meth)acrylates of dimerdiol alkoxylates which contain 2 to 20 moles ethylene oxide per mole dimerdiol. The diacrylates of the adducts of about
20 2 to 20 moles ethylene oxide with the required dimerdiol are particularly preferred.

Another embodiment of the invention is characterized by the use of (meth)acrylates of dimerdiol alkoxylates which contain 2 to 20 moles propylene oxide per mole dimerdiol. The diacrylates of the adducts of
25 about 2 to 20 moles propylene oxide with the required dimerdiol are particularly preferred.

A preferred embodiment is characterized by the use of (meth)acrylates of dimerdiol alkoxylates which have a Draize index of less than 2.0 and, more particularly, less than 1.8.

The present invention is not restricted in any way in regard to the intended application of the radiation-curing coatings produced using the (meth)acrylates of dimerdiol alkoxylates to be used in accordance with the invention.

5 Finally, the present invention relates to compositions for the production of radiation-curing coatings containing one or more acrylates and/or methacrylates of addition products of 1 to 80 moles ethylene oxide and/or propylene oxide onto dimerdiols containing 36 to 44 carbon atoms.

10

Examples

The testing of a number of (meth)acrylates of dimerdiol alkoxylates according to the invention showed that these substances are generally compounds which represent effective reactive diluents for radiation-curing coatings and which, in addition, are distinguished by only a slight irritation
15 potential (Draize values <2).

CLAIMS

1. The use of acrylates and/or methacrylates of addition products of 1 to 80 moles ethylene oxide and/or propylene oxide onto dimerdiols predominantly containing 36 to 44 carbon atoms as structural elements for radiation-curing coatings.
5
2. The use claimed in claim 1, characterized by the use of acrylates and/or methacrylates of addition products of 1 to 80 moles ethylene oxide and/or propylene oxide which have a Draize index of less than 2.0.
3. Compositions for the production of radiation-curing coatings
10 containing one or more acrylates and/or methacrylates of addition products of 1 to 80 moles ethylene oxide and/or propylene oxide onto dimerdiols predominantly containing 36 to 44 carbon atoms.